

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): KANAMORI, et al.  
Serial No.: Not yet assigned  
Filed: February 20, 2004  
Title: HIGH-SELECTIVE PRODUCTION METHOD OF  
DI(AMINOMETHYL)-SUBSTITUTED AROMATIC COMPOUND  
Group: Not yet assigned

LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

February 20, 2004

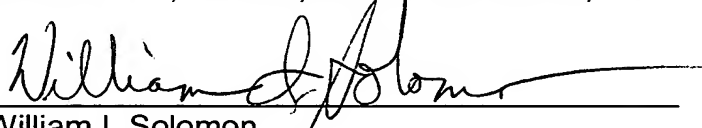
Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Patent Application No.(s) 2003-042397, filed February 20, 2003.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

  
\_\_\_\_\_  
William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/alb  
Attachment  
(703) 312-6600

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年    2 月 2 0 日  
Date of Application:

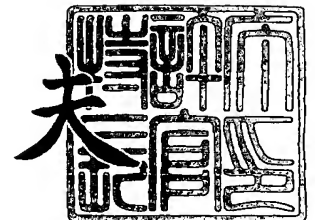
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 0 4 2 3 9 7  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 3 - 0 4 2 3 9 7 ]

出      願      人                      三 菱 瓦 斯 化 学 株 式 有 限 公 司  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月    7 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号    出証特 2 0 0 3 - 3 0 9 2 2 3 9

【書類名】 特許願

【整理番号】 P2002-403

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C209/48

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県新潟市太夫浜字新割 1 8 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

    【氏名】 金森 圭徳

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県新潟市太夫浜字新割 1 8 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

    【氏名】 江端 秀司

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県新潟市太夫浜字新割 1 8 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

    【氏名】 塚原 建悟

【発明者】

    【住所又は居所】 新潟県新潟市太夫浜字新割 1 8 2 番地 三菱瓦斯化学株式会社新潟研究所内

    【氏名】 山本 良亮

【特許出願人】

    【識別番号】 000004466

    【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100117891

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 永井 隆

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0102335

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 芳香族ジアミンの高選択的な製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 段目の反応領域で Pd を含有する触媒 X の存在下、芳香族ジニトリルを水素化して芳香族シアノメチルアミンとし、2 段目の反応領域で Ni および／または Co を含有する触媒 Y の存在下、1 段目で得られた芳香族シアノメチルアミンを水素化して芳香族ジアミンとすることを特徴とする芳香族ジアミンの製造方法。

【請求項 2】 前記触媒 X が、0.05～10 重量%の Pd を Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に担持した触媒である請求項 1 に記載の芳香族ジアミンの製造方法。

【請求項 3】 前記触媒 Y が、沈殿法で担体に担持した Ni 触媒若しくは Co 触媒である請求項 1 に記載の芳香族ジアミンの製造方法。

【請求項 4】 前記触媒 Y が、ラネーニッケル触媒若しくはラネーコバルト触媒である請求項 1 に記載の芳香族ジアミンの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は芳香族ジニトリルを水素化することにより芳香族ジアミンを製造する製法に関する。芳香族ジアミンは、硬化剤、合成樹脂、イソシアネート等の製造原料として有用である。

【0002】

【従来の技術】

芳香族ジニトリルの水素化には、種々の金属を用いた触媒系での製造方法が提案されている。

例えば、パラジウム触媒を使用しイソフタロニトリルまたはテレフタロニトリルを液体アンモニアおよび無機アルカリの共存下水素化反応を行うことを特徴とする 3-シアノベンジルアミンまたは 4-シアノベンジルアミンの製造法が提案されている（特許文献 1 参照。）。また、ニッケルおよび／またはコバルトを含

有するラネー触媒を用いて芳香族ジニトリルの一方のニトリル基を水素化し、芳香族シアノメチルアミンを製造する方法が開示されている（例えば、特許文献2、特許文献3参照。）。これらの方法は、何れも芳香族シアノメチルアミンの製造法について記載されているが、それに対応する芳香族ジアミンの製法については記載されていない。

#### 【0003】

一方、元素周期律表第IVb、VIb、VIIbおよびVIII族の元素並びに亜鉛から選択されるドーピング元素を含むラネーニッケル並びにIVb、VIb、VIIbおよびVIII族の元素並びに亜鉛から選択されるドーピング元素を含むラネーコバルトから選択された触媒を用い脂肪族ジニトリルに対応する脂肪族アミノニトリルへ半水素化する方法が開示されている（特許文献4参照。）。さらに、不均一系で水素化触媒の存在下において脂肪族ニトリルを部分的に対応する脂肪族アミノニトリルに連続的に水素化する反応方法について提案されている（特許文献5参照。）。これらの方法は、脂肪族ニトリルを脂肪族アミノニトリルに半水素化する方法については記載されているが、芳香族ニトリルを芳香族シアノメチルアミンに半水素化する方法については記載されておらず、さらに脂肪族アミノニトリルの対応する脂肪族ジニトリルへの水素化の方法についても記載されていない。

#### 【0004】

さらに、芳香族ジニトリルから対応する芳香族ジアミンへの1段での水素化については、NiまたはCo系触媒を用いた種々の方法が提案されている。

例えば、フタロニトリルを微量の水を含むアルコール中で苛性アルカリを添加したラネーニッケルまたはラネーコバルトを用いて水素化し目的のキシリレンジアミンを生成する方法が提案されている（特許文献6参照。）。また、助触媒成分として酸化マグネシウムを含む担体付きニッケル触媒を用いフタロニトリルからキシリレンジアミンを製造する方法が提案されている（特許文献7参照。）。しかしながら、これらの方法では、副生成物の生成により十分な目的ジアミンの収率が得られていない。

#### 【0005】

##### 【特許文献1】

特公昭 51-24494 号公報

【特許文献 2】

特開平 9-40630 号公報

【特許文献 3】

特開平 10-204048 号公報

【特許文献 4】

特公平 10-502671 号公報

【特許文献 5】

特表 2001-524464 号公報

【特許文献 6】

特公昭 38-8719 号公報

【特許文献 7】

特公昭 48-22593 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、高選択的に芳香族ジアミンを製造する新規の方法を提供することである。

【0007】

【課題を解決しようとする手段】

本発明者らは、上記の課題を鋭意検討した結果、1 段目の反応領域で触媒として Pd 触媒を用い芳香族ジニトリルを水素化し目的生成物の中間体である芳香族シアノメチルアミンを製造し、その後 2 段目の反応領域で触媒として Ni 触媒若しくは Co 触媒を用い芳香族シアノメチルアミンを水素化し芳香族ジアミンを製造することで高選択的に目的ジアミンが得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、1 段目の反応領域で Pd を含有する触媒 X の存在下、芳香族ジニトリルを水素化して芳香族シアノメチルアミンとし、2 段目の反応領域で Ni および／または Co を含有する触媒 Y の存在下、1 段目で得られた芳香族シアノメチルアミンを水素化して芳香族ジアミンとすることを特徴とする芳香族ジ

アミンの製造方法に関するものである。

#### 【0008】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明を具体的に説明する。

本発明で用いられる原料の芳香族ジニトリルは、芳香環上に二個のニトリル基を有するフタロニトリル、イソフタロニトリル、テレフタロニトリルなどのような化合物であり、反応に関与しない置換基を含んでいてもよい。反応に関与しない置換基としては、例えば、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン基、アミノ基、アミド基、ヒドロキシル基などがある。芳香族ジニトリルの水素化反応においては、芳香環上の置換基によって反応性が大きく変化するが、本発明の方法においては、これらの置換基を有するものにおいても、効率よく反応が進行する。

#### 【0009】

本発明において、水素化に用いられる原料水素は特に精製されたものを使用しなくても良く、工業用グレードでよい。反応領域での水素分圧は、1段目、2段目とも2.0～20.0MPaの範囲が好ましい。これより水素分圧が小さいと十分なアミン収率が得られず、これより水素分圧が大きいと圧力の高い耐圧反応器が必要となりコストが高くなることとなる。

#### 【0010】

本発明において、1段目の反応領域では、Pdを含有する触媒Xの存在下、芳香族ジニトリルを水素化して芳香族シアノメチルアミンとする。水素化反応は液相にて行うことが好ましく、用いられる溶媒としては、反応中水素により還元を受けない不活性有機溶媒であれば制限はない。例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール等のアルコール系溶媒、メタキシレン、メシチレン、プソイドキュメン等の炭化水素系溶媒、ジオキサン等のエーテル系溶媒などを用いることができる。また、副生物の生成を抑制するために、溶媒として液体アンモニアを単独で、あるいは上記不活性有機溶媒と混合させて用いることができ、この場合の液体アンモニアの使用量は芳香族ジニトリルに対して0.5～99重量比の範囲が好ましい。この範囲より少ないと、副生物が生成し目的ジニトリルの収率が低下し、これより大きいと空時収率が低下する。また、溶媒と液体アンモニ



アの混合比は、液体アンモニアに対して溶媒が0～100重量比の範囲が好ましい。

#### 【0011】

本発明において1段目の反応は、回分式および流通式の何れの方法を用いることもできる。反応温度は、20～150℃の範囲が好ましい。該範囲より反応温度が低いと原料ジニトリルの転化率が低く、一方、該範囲より高いと高沸物の生成が増加するので、目的生成物の収率は低下する。

反応液と触媒との接触時間は、原料の種類、仕込み組成、反応温度および反応圧力によって異なるが、通常0.01～10.0時間の範囲である。

#### 【0012】

本発明において芳香族ジニトリルから対応する芳香族シアノメチルアミンへの1段目の水素化の触媒Xは、公知のPd触媒を用いて行うことができる。一般には、PdをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、けい藻土、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>に担持した触媒、好ましくはAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に担持した触媒が用いられる。また、Pdの含量は、0.05～10重量%担持した触媒が好適に用いられる。触媒の使用量は、原料芳香族ジニトリルに対するPdとして、0.0001～0.1重量倍の範囲が好ましい。固定床流通式反応器の場合には、単位Pd重量あたりのジニトリル流量が1.0～2000hr<sup>-1</sup>となる範囲が好ましい。これより触媒量が少ないと十分な水素化性能を示さず、これより触媒量が多いと触媒費が高むことになる。

#### 【0013】

本発明において、2段目の反応領域では、Niおよび/またはCoを含有する触媒Yの存在下、前記1段目の反応で生成した芳香族シアノメチルアミンを水素化して芳香族ジアミンとする。水素化反応は液相にて行うことが好ましく、用いられる溶媒としては、反応中水素により還元を受けない不活性有機溶媒であれば制限はない。例えば、メタノール、エタノール、プロピルアルコール等のアルコール系溶媒、メタキシレン、メシチレン、プソイドキュメン等の炭化水素系溶媒、ジオキサン等のエーテル系溶媒などを用いることができる。また、副生物の生成を抑制するために、溶媒として液体アンモニアを単独で、あるいは上記不活性

有機溶媒と混合させて用いることができ、この場合の液体アンモニアの使用量は芳香族ジニトリルに対して0.5～99重量比の範囲が好ましい。この範囲より少ないと、副生物が生成し目的ジニトリルの収率が低下し、これより大きいと空時収率が低下する。また、溶媒と液体アンモニアの混合比は、液体アンモニアに対して溶媒が0～100重量比の範囲が好ましい。

#### 【0014】

本発明において2段目の反応は、回分式および流通式の何れの方法を用いることもできる。反応温度は、20～150℃の範囲が好ましい。該範囲より反応温度が低いと原料の転化率が低く、一方、該範囲より高いと高沸物の生成が増加するので、目的生成物の収率は低下する。

反応液と触媒との接触時間は、原料の種類、仕込み組成、反応温度および反応圧力によって異なるが、通常0.01～10.0時間の範囲である。

#### 【0015】

本発明において芳香族シアノメチルアミンから対応する芳香族ジアミンへの2段目の水素化の触媒Yは、公知のNi触媒若しくはCo触媒を用いて行うことができる。一般には、Ni若しくはCoをAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、けい藻土、SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、ZrO<sub>2</sub>に沈殿法で担持した触媒、ラネーニッケル若しくはラネーコバルトが好適に用いられる。触媒の使用量は、原料芳香族シアノメチルアミンに対する触媒金属(NiおよびCo)として、0.1～2.0重量倍の範囲が好ましい。固定床流通式反応器の場合には、単位触媒金属重量あたりのジニトリル流量が0.05～5.0 hr<sup>-1</sup>となる範囲が好ましい。これより触媒量が少ないと十分な水素化性能を示さず、これより触媒量が多いと触媒費が高むことになる。

#### 【0016】

1段目の反応で得られた芳香族シアノメチルアミンを、2段目の反応に供する際には、1段目に固定床反応器を用いた場合以外は、反応液と触媒を分離する必要がある。また、1段目と2段目で同じ溶媒を用いると、1段目の反応液をそのまま2段目の反応に供することができ、効率的である。

2段目の反応で得られた芳香族ジアミンは、公知の方法を用いて溶媒と分離、

回収される。例えば、反応系から気体成分と液成分を分離後、液成分から蒸留して回収される。

#### 【0017】

前述した従来の方法による芳香族ジアミンの製造法では、反応中にアミン類の高沸物が触媒に付着し徐々に差圧が上昇するため、高沸物を水素化分解して触媒を再生して使用する。このため、触媒の寿命は短い。

#### 【0018】

本発明の方法により、1段目の反応領域で触媒としてPd触媒を用い目的生成物の中間体である芳香族シアノメチルアミンを製造し、その後2段目の反応領域で触媒としてNi触媒若しくはCo触媒を用い芳香族ジアミンを製造することにより、目的とする芳香族ジアミンを十分な収率で製造でき、副生成物の生成率が極めて低いため触媒寿命を長期化することができる。さらに高選択的に目的ジアミンを製造できるため、経済的に非常に有利となる。

#### 【0019】

##### 【実施例】

次に実施例及び比較例により、本発明を更に具体的に説明する。但し本発明はこれらの実施例により制限されるものではない。

#### 【0020】

##### <Ni触媒調製>

硝酸ニッケル6水和物  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  305.0 g および硝酸コバルト6水和物  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  13.6 g を840 g の40℃の純水に溶解し、混合金属塩水溶液を調合した。また、炭酸水素アンモニウム  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  190.6 g を純水2.4 kg に溶解し、よく攪拌しながら、40℃に昇温した。この炭酸水素アンモニウム水溶液に40℃に保持された混合金属塩水溶液をよく攪拌しながら加えて、炭酸ニッケルの沈殿スラリーを調製した。このスラリーを80℃まで昇温し、30分同温度で保持した。その後、このスラリーを40℃まで冷却し、同温度で保持した。また、 $\text{ZrO}_2$  として25重量%含有する硝酸ジルコニウム水溶液118.4 g を300 g の純水に混合し、40℃で保持した。さらに、炭酸水素アンモニウム  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$  42.8 g を

純水 530 g に溶解し 40℃ に保持した。この硝酸ジルコニウム水溶液および炭酸水素アンモニウム水溶液を炭酸ニッケルの沈殿スラリーに同時に注加し、炭酸ジルコニウムを沈着した。こうして得られた、沈殿スラリーを 40℃ で保持したまま、30 分攪拌した。この沈殿スラリーを濾過洗浄し、沈殿物を得た。この沈殿物を 110℃ で 1 晩乾燥し、380℃ 18 時間空気雰囲気下で焼成した。この焼成粉に、3 重量% グラファイトを混合し、3.0 mm  $\phi$   $\times$  2.5 mm に打錠成形した。この成型品を水素気流中 400℃ で還元した。これを触媒(A)とする。尚、触媒(A)のニッケル担持量は 65 重量% である。

### 【0021】

#### 実施例 1

(イソフタロニトリルの水素化)

100 ml のオートクレーブにイソフタロニトリル 3.2 g、メシチレン 10.4 g、液体アンモニア 10.0 g およびエヌ・イーケムキャット (株) 製 5 重量% Pd-アルミナペレット 2.0 g を仕込み、水素で 4.9 MPa に加圧した。このオートクレーブを 50℃ で圧力の変化が認められなくなるまで振とうした。この反応生成液を分析したところ、イソフタロニトリル転化率は、95.7 mol%、3-シアノベンジルアミン収率は 87.3 mol%、メタキシリレンジアミン収率は 7.7 mol% であった。さらにこの反応液と触媒を分離し、100 ml のオートクレーブに反応液と液体アンモニア 10.0 g および日揮化学 (株) 製 Ni-けい藻土ペレット (Ni 担持量: 46 重量%) 2.0 g を仕込み、水素で 4.9 MPa に加圧した。このオートクレーブを 50℃ で圧力の変化が認められなくなるまで振とうした。この反応生成液を分析したところ、イソフタロニトリル転化率は、100 mol%、3-シアノベンジルアミン収率は 0.2 mol%、メタキシリレンジアミン収率は 89.4 mol% であった。

### 【0022】

#### 実施例 2

(テレフタロニトリルの水素化)

100 ml のオートクレーブにテレフタロニトリル 3.2 g、メシチレン 10.4 g、液体アンモニア 10.0 g およびエヌ・イーケムキャット (株) 製 5 重

量% Pd-アルミナペレット2.0 gを仕込み、水素で4.9 MPaに加圧した。このオートクレーブを50℃で圧力の変化が認められなくなるまで振とうした。この反応生成液を分析したところ、テレフタロニトリル転化率は、94.8 mol%、4-シアノベンジルアミン収率は88.8 mol%、パラキシリレンジアミン収率は5.8 mol%であった。さらにこの反応液と触媒を分離し、100 mlのオートクレーブに反応液と液体アンモニア10.0 gおよび日揮化学（株）製Ni-けい藻土ペレット（Ni担持量：46重量%）2.0 gを仕込み、水素で4.9 MPaに加圧した。このオートクレーブを50℃で圧力の変化が認められなくなるまで振とうした。この反応生成液を分析したところ、テレフタロニトリル転化率は、100 mol%、4-シアノベンジルアミン収率は0.5 mol%、パラキシリレンジアミン収率は87.7 mol%であった。

#### 【0023】

##### 実施例3

（イソフタロニトリルの水素化）

100 mlのオートクレーブにイソフタロニトリル3.2 g、メシチレン10.4 g、液体アンモニア10.0 gおよびエヌ・イーケムキャット（株）製5重量% Pd-アルミナペレット2.0 gを仕込み、水素で4.9 MPaに加圧した。このオートクレーブを50℃で圧力の変化が認められなくなるまで振とうした。この反応生成液を分析したところ、イソフタロニトリル転化率は、95.7 mol%、3-シアノベンジルアミン収率は87.3 mol%、メタキシリレンジアミン収率は7.7 mol%であった。さらにこの反応液と触媒を分離し、100 mlのオートクレーブに反応液と液体アンモニア10.0 gおよび触媒(A)2.0 gを仕込み、水素で4.9 MPaに加圧した。このオートクレーブを50℃で圧力の変化が認められなくなるまで振とうした。この反応生成液を分析したところ、イソフタロニトリル転化率は、100 mol%、3-シアノベンジルアミン収率は0.0 mol%、メタキシリレンジアミン収率は91.1 mol%であった。

#### 【0024】

##### 実施例4

## (テレフタロニトリルの水素化)

100 ml のオートクレーブにテレフタロニトリル 3.2 g、メシチレン 10.4 g、液体アンモニア 10.0 g およびエヌ・イーケムキャット (株) 製 5 重量% Pd-アルミナペレット 2.0 g を仕込み、水素で 4.9 MPa に加圧した。このオートクレーブを 50℃ で圧力の変化が認められなくなるまで振とうした。この反応生成液を分析したところ、テレフタロニトリル転化率は、94.8 mol %、4-シアノベンジルアミン収率は 88.8 mol %、パラキシリレンジアミン収率は 5.8 mol % であった。さらにこの反応液と触媒を分離し、100 ml のオートクレーブに反応液と液体アンモニア 10.0 g および触媒 (A) 2.0 g を仕込み、水素で 4.9 MPa に加圧した。このオートクレーブを 50℃ で圧力の変化が認められなくなるまで振とうした。この反応生成液を分析したところ、テレフタロニトリル転化率は、100 mol %、4-シアノベンジルアミン収率は 0.2 mol %、メタキシリレンジアミン収率は 92.1 mol % であった。

## 【0025】

## 比較例 1

## (イソフタロニトリルの水素化)

100 ml のオートクレーブにイソフタロニトリル 3.2 g、メシチレン 10.4 g、液体アンモニア 10.0 g および触媒 (A) 2.0 g を仕込み、水素で 4.9 MPa に加圧した。このオートクレーブを 50℃ で圧力の変化が認められなくなるまで振とうした。この反応生成液を分析したところ、イソフタロニトリル転化率は、95.5 mol %、メタキシリレンジアミン収率は 49.4 mol % であった。

## 【0026】

## 比較例 2

## (テレフタロニトリルの水素化)

100 ml のオートクレーブにテレフタロニトリル 3.2 g、メシチレン 10.4 g、液体アンモニア 10.0 g および触媒 (A) 2.0 g を仕込み、水素で 4.9 MPa に加圧した。このオートクレーブを 50℃ で圧力の変化が認められな

くなるまで振とうした。この反応生成液を分析したところ、テレフタルニトリル転化率は、94.4 mol %、パラキシリレンジアミン収率は35.6 mol %であった。

#### 【0027】

#### 【発明の効果】

本発明によれば、1段目の反応領域で触媒としてPd触媒を用い芳香族ジニトリルを水素化し目的生成物の中間体である芳香族シアノメチルアミンを製造し、その後2段目の反応領域で触媒としてNi触媒若しくはCo触媒を用い芳香族シアノメチルアミンを水素化し芳香族ジアミンを製造することにより高選択的に芳香族ジアミンの製造をする事ができる。

従って、本発明の製造法を用いることにより、極めて経済的に芳香族ジニトリルから芳香族ジアミンを製造できる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高選択的に芳香族ジアミンを製造する新規の方法を提供する。

【解決手段】 1 段目の反応領域で触媒として P d 触媒を用い芳香族ジニトリルを水素化し目的生成物の中間体である芳香族シアノメチルアミンを製造し、その後 2 段目の反応領域で触媒として N i 触媒若しくは C o 触媒を用い芳香族シアノメチルアミンを水素化し芳香族ジアミンを製造する。

【選択図】 無



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 4 2 3 9 7
受付番号	5 0 3 0 0 2 7 1 5 3 0
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 5 年 2 月 2 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 2月20日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 4 2 3 9 7

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 4 4 6 6 ]

1. 変更年月日      1 9 9 0 年    8 月 2 0 日  
    [変更理由]      新規登録  
          住 所      東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号  
          氏 名      三菱瓦斯化学株式会社
  
2. 変更年月日      1 9 9 4 年    7 月 2 6 日  
    [変更理由]      住所変更  
          住 所      東京都千代田区丸の内 2 丁目 5 番 2 号  
          氏 名      三菱瓦斯化学株式会社